

17. Document ID: JP 53128587 A

L2: Entry 17 of 17

File: DWPI

Nov 9, 1978

DERWENT-ACC-NO: 1978-90544A

DERWENT-WEEK: 197850

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Terbium-activated green fluorescent material - for use in mercury vapour lamps

PATENT-ASSIGNEE: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (TOKE)

PRIORITY-DATA: 1977JP-0042624 (April 15, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 53128587 A	November 9, 1978		000	

INT-CL (IPC): C09K 11/46; H01J 61/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53128587A

BASIC-ABSTRACT:

The greenish fluorescent material (I) has the compsn.  $Y(3-x-y)Mg_xTb_yAl_5-xSixO_{12}$  (where,  $x = 0.2-2.5$  and  $y = 0.05-1.0$ ). (I) has improved brightness at high temp. (cf. Tb-activated  $Y_3Al_5O_{12}$  of garnet structure), and can be prepd. by the calcination at 1200 degrees C for 2 hours.

(I) is prepd. by (1) calcination of a mixt. of raw materials, such as alumina, yttrium oxide, magnesium oxide, silicon oxide and oxide of fluoride of Tb, (2) prepn of  $Y_3Al_5O_{12}$  and then calcination of a mixt. of  $Y_3Al_5O_{12}$ , SiO and MgO or  $MgCO_3$ , or (3) prepn. of  $Y_3Al_5O_{12}$  and  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  separately and calcination of a mixt. of these. As fusing agent, ammonium, aluminium or potassium fluoride may be used.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53128587A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: G04 L03 V05 X26

CPI-CODES: G04-A; L03-C02C;

Full	Title	Citation	Front
------	-------	----------	-------

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

# 公開特許公報

昭53-128587

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 K 11/46 //  
H 01 J 61/44

識別記号

⑥日本分類 庁内整理番号  
13(9) C 114.9 6575-4A  
93 D 312 7135-51

④公開 昭和53年(1978)11月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ④緑色発光螢光体

①特 願 昭52-42624

②出 願 昭52(1977)4月15日

⑦発 明 者 田屋明  
川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑦発 明 者 成田一夫

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑧出 願 人 東京芝浦電気株式会社  
川崎市幸区堀川町72番地

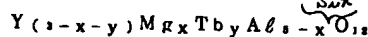
⑧代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 緑色発光螢光体

2. 特許請求の範囲

一般式



(ただし、 $x = 0.2 \sim 2.5$   
 $y = 0.05 \sim 1.0$ )

で表わされる組成を有することを特徴とする緑色  
発光螢光体

3. 発明の詳細な説明

この発明はTb付活の緑色発光螢光体に関する。

従来、緑色発光螢光体としては、Tb(テルビウム)で付活されたガーネット構造を有する $Y_3Al_5O_{12}$ (アルミン酸イットリウム)(以下YAGと略す)が知られているが、200~300°Cでの高温下に於ける発光効率の低下、放電灯に用いた場合に長期使用後の光束の低下および螢光体製造時1300~1400°Cの高温処理が必要となるなど多くの欠点を有していた。

本発明は従来の欠点を改良したもので、YAG

の一部を $Mg_3Al_2Si_2O_{12}$ で置換することにより、優れた温度特性、動程特性、製造の容易性などを有する緑色発光螢光体を提供することを目的とする。

以下本発明による実施例について詳細に説明する。

本発明はテルビウム付活 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)の一部を $Mg_3Al_2Si_2O_{12}$ で置換することにより得られ、一般式 $Y(1-x-y)Mg_xTb_yAl_{1-x-y}Si_xO_{12}$ で表わされる螢光体である。

本発明に係る螢光体は例えば合成用原料組成分として母体用にはアルミナ、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素または焼成時に前述した化合物を生ずる原料を使用する。また活性剤としてはテルビウムの酸化物、フッ化物など要するにテルビウムを含むものであればよい。なお活性剤のテルビウムはイットリウムとの共沈を使用しても良い。更に融剤としてはフッ化アンモニウム、フッ化アルミニウム、フッ化カリウムなどのフッ化物系のものを用いると良い。なおフッ

化物系以外の例えば  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  などの塩化物、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  などを用いても効果はなかった。

本発明の蛍光体の組成としては一般式

$Y_{(3-x-y)}Mg_xTb_yAl_3-xSi_xO_{12}$  で表わされ、 $x=0.2\sim 2.5$ ,  $y=0.05\sim 1.0$  (ただし、 $x+y\leq 3$ ) の値が 1.5 以上になるとサンプルが焼結し始め

硬度も低下してくるので  $x\leq 1.5$  が望ましい。焼成条件としては、大気中または弱還元性雰囲気中で  $1200^\circ\text{C}$  2 時間の焼成で良く、また大気中または弱還元性雰囲気中で第 1 次焼成を行なった後、同様な条件で第 2 次焼成を行なうことにより硬度が向上する。上述した実施例では一般式

$Y_{(3-x-y)}Mg_xTb_yAl_3-xSi_xO_{12}$  で示される化合物を一度に反応させる方法を述べたが、予めテルビウム付活  $Y_3Al_5O_{12}$  を作り、フッ化物系の融剤を用い  $\text{MgO}$  または  $\text{MgCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  を加えて再度焼成しても良い。あるいは予めテルビウム付活  $Y_3Al_5O_{12}$  を作り別に作った  $\text{Mg}_3Al_2Si_2O_{12}$  をフッ化物系の融剤を用いて反応させて製造しても良い。本発明による一般式  $Y_{(3-x-y)}Mg_xTb_yAl_3-x$

特開昭53-12857(2)  
 $\text{Si}_x\text{O}_{12}$  で示される化合物において、モル数の合計が化学量論組成から多少ずれても特性に大きな影響を与えない。

次に本発明の蛍光体の具体的実施例について説明する。

#### 実施例(1)

酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )	27.4 g
ガンマアルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	27.7 g
フッ化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ )	2.4 g
酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )	5.8 g
二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )	8.6 g
酸化テルビウム ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ )	8.0 g

上記の原料組成物を良く混合しアルミナルツボに入れ大気中において  $1200^\circ\text{C}$  2 時間の焼成を行なうことにより  $Y_{1.5}Mg_{1.0}Tb_{0.5}Al_{4.0}Si_{1.0}O_{12}$  蛍光体が得られた。

#### 実施例(2)

酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )	7.8 g
ガンマアルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	8.2 g
酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )	1.6 g

二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )	2.4 g
酸化テルビウム ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ )	2.2 g
フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	0.4 g

上記の原料組成物を前述の実施例(1)の手順に従って焼成処理を行なったところ同様な蛍光体が得られた。

#### 実施例(3)

酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )	3.4 g
ガンマアルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	5.1 g
炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ )	5.6 g
二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )	4.0 g
フッ化カリウム ( $\text{KF}$ )	1.9 g
酸化テルビウム ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ )	0.6 g

上記の原料組成物を良く混合し、前述の実施例(1)と同様な手順で焼成処理を行なったところ  $Y_{0.5}Mg_{1.0}Tb_{0.5}Al_{4.0}Si_{1.0}O_{12}$  蛍光体が得られた。

#### 実施例(4)

$Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$	9.7 g
酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )	0.34 g

ガンマアルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	0.54 g
二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )	0.30 g
フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	0.18 g

予め、作った  $Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$  蛍光体を用い  $\text{MgO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  を加え大気中で  $1200^\circ\text{C}$  2 時間の焼成を行なうことにより  $Y_{2.0}Mg_{0.5}Al_{4.5}Si_{0.5}O_{12}$  蛍光体が得られた。この蛍光体に 254nm の紫外線を照射することにより、第 1 図に示すような 490 nm, 545 nm, 585 nm および 625 nm 付近に発光ピークを有する鮮明な緑色発光が得られた。同様に実施例(1)乃至(3)に於いても鮮明な緑色発光が生じた。なおテルビウム付活  $Y_3Al_5O_{12}\text{-Mg}_3Al_2Si_2O_{12}$  固溶体の高圧水銀灯励起 (100 W の高圧水銀灯の内管を刺激光源として測定した粉体硬度) による粉体硬度を測定すると、受光器としては視感度に合わせてフォトセルを用いた場合に、第 2 図に示すように、 $Y_3Al_5O_{12}$  を 10 mol % ~ 70 mol % の  $\text{Mg}_3Al_2Si_2O_{12}$  で置換することにより、Tb 付活  $Y_3Al_5O_{12}$  に比べ 1.8 ~ 1.9 倍に硬度が向上する。好ましくは置換量が 10 mol

多〜50 mol%の範囲内が良い。これは置換量が50 mol%以上になるとサンプルが焼結し始め輝度も低下してくるためである。

本発明による発光体は、たとえば $Y_{2.0}Mg_{0.5}Tb_{0.5}Al_{4.5}Si_{0.5}O_{12}$ で示されるものと従来の $Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$ との刺激スペクトルを比較すると、第3図に示すように、 $Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$ の刺激スペクトル(1)に比べ本発明の $Y_{2.0}Mg_{0.5}Tb_{0.5}Al_{4.5}Si_{0.5}O_{12}$ の刺激スペクトル(2)は何れの波長領域においても刺激効率が低い。また刺激波長の幅も広くなっており、高圧水銀灯中の紫外線分布(3)からしても非常に有利になつており、すなわちこの発光体は高圧水銀灯に用いた場合効率よく発光する。

本発明による発光体の温度特性は、第1図に示すように、高圧水銀灯励起により温度を室温より約300°Cの範囲内で変化させ各々室温における輝度の値を100として温度変化による輝度の変化を調べた結果、従来の発光体 $Y_{2.5}Tb_{0.5}Al_5O_{12}$ の温度特性(4)は高温になるに従つて輝度が低下する傾向

特開53-128587(3)

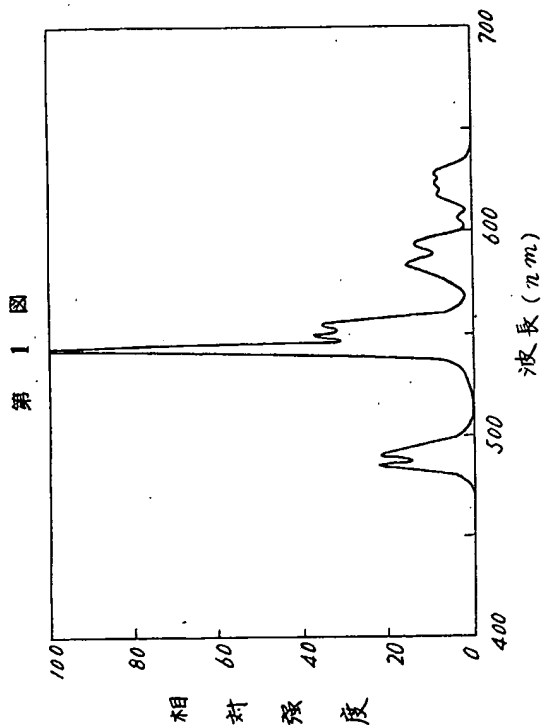
向があるのに対し、本発明による発光体

$Y_{2.0}Mg_{0.5}Tb_{0.5}Al_{4.5}Si_{0.5}O_{12}$ の温度特性(5)は、高温になるに従つて輝度が向上する傾向があり温度特性が非常に優れている。高圧水銀灯は普通点灯中の温度は200°C〜300°Cと言われており、本発明の発光体は刺激および発光効率と同様に温度特性の面でも高圧水銀灯用発光体として非常に優れた特性を発揮する。

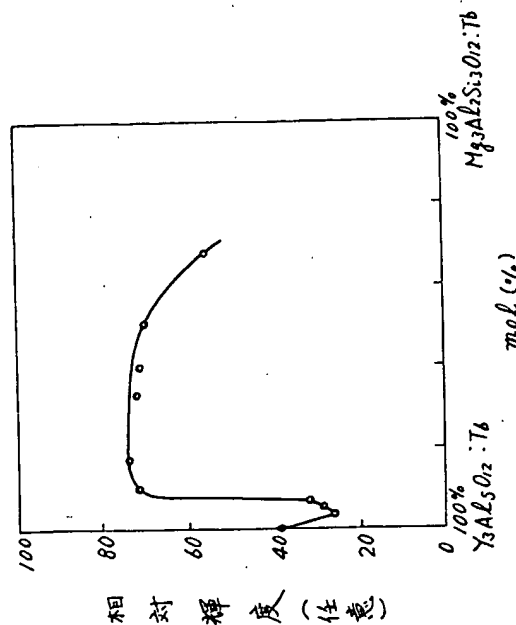
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例による特性を示す発光スペクトル図、第2図は組成比と相対輝度との関係を示す特性図、第3図は従来例と比較説明する特性図、第4図は温度特性を示す図である。

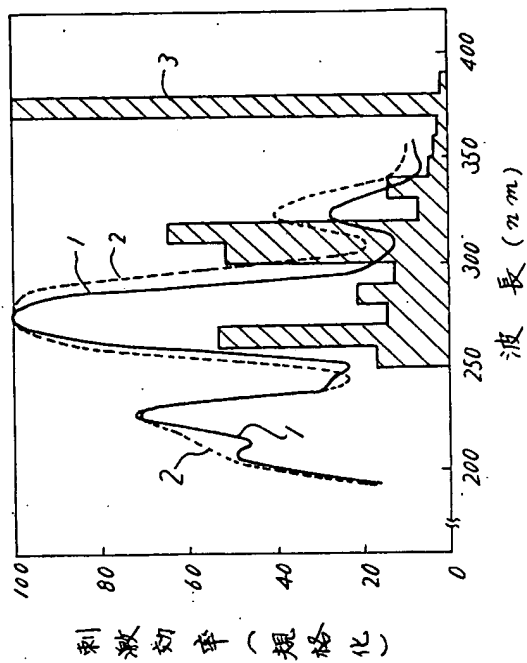
(7317) 代理人 弁理士 則 近 憲 佑 (ほか1名)



第2図



第 3 图



第 4 图

